PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 11092971 A

(43) Date of publication of application: 06 . 04 . 99

(51) Int. CI

C23F 4/00 G11B 5/127 H01L 21/3065 // H01L 43/12

(21) Application number: 09256636

(22) Date of filing: 22 . 09 . 97

(71) Applicant:

NATL RES INST FOR

METALS JAPAN SCIENCE &

TECHNOLOGY CORP

(72) Inventor:

NAKATANI ISAO

(54) MASK FOR REACTIVE ION ETCHING

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable simple etching with high resolution and accuracy by constituting a mask of one kind of Ti, Mg, Al, Ge, Pt, Pd single metals and alloys or compds, essentially comprising one or more of these elements.

SOLUTION: Ti, Mg, Al, Ge, Pt, Pd or alloys or compds. essentially comprising these elements hardly react with CO-NH₃ gas plasma so they are suitable as a mask material. Especially Ti and an alloy or compd.

essentially comprising Ti are excellent. By using a mask comprising these materials, redeposition of contaminant on the objective material for etching is not caused, and sharp and accurate etching is possible. The objective material of etching is preferably a magnetic material permalloy or the like. When a resist film is used for pattern forming, various kinds of org. polymer films are used. The etching plasma gas is preferably a mixture gas of CO and a nitrogen-contg. compd. such as NH3 and amines.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-92971

(43)公開日 平成11年(1999)4月6日

(51) Int.Cl. 9	識別記号	ΡI	
C23F 4/0	0	C23F 4/00	Α
G11B 5/1	27	G11B 5/127	K
H01L 21/3	065	H01L 43/12	
# H O 1 L 43/1	2	21/302	J
		審查請求 有	請求項の数6 OL (全 7 頁)
(21)出顧番号 特顯平9-256636		(71) 出願人 390002	
		科学技	技術庁金属材料技術研究所長
(22) 出願日	平成9年(1997)9月22日	茨城県つくば市千現一丁目2番1号	
		(71)出願人 396020	0800
		科学技	技術振興事業団
	-	埼玉県	川口市本町4丁目1番8号
		(72) 発明者 中谷	功
		 	くつくば市竹園三丁目36番748号
		(74)代理人 弁理士	: 西澤 利夫
		1	
	•		

(54) 【発明の名称】 反応性イオンエッチング用のマスク

(57)【要約】

【課題】 生産性に優れ、加工精度の高い磁性材料のエッチングを可能とする。

【解決手段】 プラズマによる反応性イオンエッチング のためのマスクであって、チタン、マグネシウム、アルミニウム、ゲルマニウム、白金、パラジウムおよびこれ ちの各々の、もしくは2種以上を主成分とする合金、あるいは化合物のうちの少くとも1種で構成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プラズマによる反応性イオンエッチング のためのマスクであって、チタン、マグネシウム、アルミニウム、ゲルマニウム、白金、パラジウムおよびこれらの各々を、もしくは2種以上を主成分とする合金ある いは化合物のうちの少なくとも1種で構成されていることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク。

【請求項2】 一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガス のプラズマによる反応性イオンエッチング用マスクであ る請求項1のマスク。

【請求項3】 磁性材料をエッチングする際の反応性イオンエッチング用マスクである請求項1または2のマスク。

【請求項4】 一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガス のプラズマによる反応性イオンエッチングのためのマス クであって、シリコンまたはシリコンを主成分とする合 金で構成されていることを特徴とする反応性イオンエッ チング用のマスク。

【請求項5】 一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチングのためのマス 20 クであって、シリコンの化合物で構成されており、レジスト膜からのパターンの上に配設されてリフトオフによりマスクとされることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク。

【請求項6】 磁性材料をエッチングする際の反応性イオンエッチング用マスクである請求項4または5のマスク。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】この出願の発明は、反応性イ 30 オンエッチング用マスクに関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、磁気ディスクへの書き込み 読み出しに用いられる磁気ヘッド、磁気集積回路に組み込まれるマイクロトランス、マイクロインダクター、磁気センサー、さらにスピン散乱磁気抵抗効果素子、スピンパルブ素子、強磁性トンネル接合素子、スピン電界効果素子、スピンダイオード、スピントランジスターなどの一群の量子効果磁気デバイス、また薄膜磁石、磁歪アクチュエーターなどの微少機械の構成部品などの製造に有用な、磁性材料のドライエッチング装置等として特徴 40 づけられる、新しい反応性イオンエッチング用マスクに関するものである。

[0002]

【従来の技術とその課題】一般に超LSI等の微小半導体素子や磁気素子はリソグラフィー技術とエッチング技術という2つのプロセスを組み合わせて製造されている。リソグラフィー技術は被加工物質(半導体の薄膜や磁性体の薄膜)の表面に途布したレジスト膜等の感光膜に微細図形を作る技術であり、これには紫外線を用いて感光させるフォトリソグラフィ技術、電子線を用いて感 50

光させる電子線リソグラフィ技術、さらにイオン線を用いて感光させるイオン線リソグラフィ技術がある。

【0003】また、エッチング技術は、リングラフィで作製したレジストパターンを被加工物質の半導体薄膜や磁性体薄膜に転写し、素子を作製する技術である。エッチング技術には、湿式エッチング法、アルゴンイオンミリング法、及び反応性イオンエッチング法がある。これらのエッチング方法の中で、反応性イオンエッチングは、リソグラフィーで作製したパターンを最も正確に転写することができ、微細加工に最も適しており、かつエッチング速さが速く、最も優れた方法である。現実に半導体の大規模集積回路、半導体メモリーがこの方法により作られている。

【0004】反応性イオンエッチング法は反応性ガスの プラズマ中に被加工物を置き電界を加えることにより、 被加工物の表面に対して垂直に入射するイオンにより、 化学的並びに物理的に被加工物の表面の原子を順次はぎ **取る方法であり、マスクで覆われていない個所を、マス** クの境界に沿って垂直に切り込んでいく異方的な加工が 可能である。そのために微細な鋭い形状の転写が可能な 方法である。反応性イオンエッチング法では、プラズマ 中で発生した反応性ガスのイオン、ラジカルなどの化学 的活性種が被加工物の表面に吸着し、被加工物と化学反 応をし、低い結合エネルギーをもつ表面反応層がまず形 成される。そこで、被加工物の表面はプラズマ中で電界 で加速された正イオンの垂直の衝撃にさらされているわ けであるから、結合が緩んだ表面反応層はイオンのスパ ッタリング作用により、あるいは蒸発作用によりはぎ取 られていく。このように反応性イオンエッチング法は化 学的作用と物理的作用とが同時に起こって進行するプロ セスである。そのため特定の物質のみをエッチングする という選択性が得られ、同時に加工対象物質の表面に垂 直に切り込んでいくという異方性が得られるわけであ る。

【0005】しかしながら、一方で、磁性材料に対しては、長い間有効な反応性イオンエッチング法が見つからず、現実には磁性材料に対しては、湿式エッチング法とアルゴンイオンミリング法が用いられ、それにより薄膜磁気ヘッド、磁気センサー、マイクロトランスなどが製造されている。磁性材料におけるこのような状況は、磁性体の微細化並びに高密度集積化の指向を半導体に比べて著しく遅らせ、発展の障害となっていた。

導体材料の反応生成物と比較して、はるかに結合エネル ギーが大きい物質を生成するので、スパッター作用を受 けにくく、したがってエッチングはなされなかった。 【0007】そこで、半導体技術からの類推ではなく、 新しい反応性イオンエッチング反応を探究する努力がな され、最近本発明の発明者等により一酸化炭素(CO) ガスとアンモニアガス (NH。) の混合ガスプラズマを 用いる方法が発明された。この方法は、COの活性ラジ カルにより被加工物である遷移金属元素を主成分とする 磁性材料の表面で遷移金属カーボニル化物(Fe(C O), Ni (CO), Co; (CO), Mn , (CO) 10, Cr (CO) 1, V (CO) 1, Mo (CO)。, W (CO)。) を生成させ、真空中での蒸 発作用、あるいはイオンによるスパッター作用により、 それらをはぎ取り、エッチングすることを原理としてい る。遷移金属カーボニル化物は遷移金属中で唯一の結合 エネルギーが小さい化合物である。しかしながら、プラ ズマ中でCOガスは不均等化反応によりCO とCに分 解するため、導入したCOガスは反応に寄与することな く、また遊離したC原子は遷移金属元素と反応し、安定 20 な遷移金属カーバイドを生成するので、エッチング反応 は起こらないのが普通である。NH。ガスは遷移金属元 素の存在下で、上記の不均等化反応を遅らせる性質を示 し、COガスとNH、ガスをほぼ等量混合したガスのプ ラズマ中で、目的の反応性イオンエッチングが進行す る。

【0008】この原理に基づく方法で、磁性材料のパー マロイ (Fe-Ni合金)、Co-Cr合金、Feなど の反応性イオンエッチングの実現が確認されている。こ のように、磁性材料に対する優れた反応性イオンエッチ 30 ング法が見出されて、今後の技術的発展が期待されてい るところであるが、従来では、CO-NH、混合ガスプ ラズマによるエッチングのためには、このエッチング反 応を受けにくいマスク物質としてスパッタリング法によ り形成されるSiO、膜が用いられていたことにより、 その加工精度や生産性には制約があるという問題が残さ れていた。

【0009】この従来のプロセスを図示すると図2のと おりとなる。出発の形態は図2(a)に示すように、コ ーニング7059ガラス基板(1)など適当な基板材料 40 の上に、加工対象物質の磁性合金、例えばパーマロイ (Ni-Fe合金) (2) などをスパッタリング法によ り形成し、その上にマスク材料とする石英(SiOi) 薄膜(3)を、その上に導電材料の例えば非晶質炭素膜 (4) をそれぞれスパッタリング法により形成し、さら に電子線感光膜のレジスト(5)を例えばスピンコート 法などにより塗布したものである。ここでは非晶質炭素 膜 (4) は電子線露光する際に対象物質が帯電しないだ めに必要な導電層であり、これはSiO2 (3)が絶縁 '体であるために必要となる膜である。図2 (b) に示す 50

ように、電子線描画と現像処理によりレジストに所望の 図形を形成する。その後酸素イオンエッチングによりレ ジスト図形をマスクとして、非晶質炭素層をエッチング し、SiOz膜を図形に沿って露出させる(図2

(c))。次ぎに例えば4フッ化炭素(CF.) ガスの プラズマを用いて、SiOz をエッチングし、その図形 をSiOz膜に転写する。CF、のイオンエッチングは SiOzのみに有効なため、目的とする加工対象物質の パーマロイには変化を与えない(図2(d))。以上の ようにして得られたSiOzの図形をマスクとして、先 に述べたCO-NH。混合ガスプラズマを用いた反応性 イオンエッチング法により、SiOz に転写された図形 をパーマロイに転写する。この過程でレジスト膜、及び 非晶質炭素膜も同時にエッチングで取り除かれ、SiO 2 がパーマロイの図形の上に残留する形で転写が完了す る (図2 (e))。今まではこの方法による磁性材料の パーマロイ (Fe-Ni合金)、Co-Cr合金、Fe などの反応性イオンエッチングによる微細加工が行われ

【0010】しかしながら、以上のプロセスは、複雑で 生産性が悪いという問題点を有しているのみでなく、転 写が二回行われるため、転写図形の高い精度が得られな いという問題点を有していた。この方法は電子線で露光 されなかった部分に対応した図形を最終的に残すという 方法であり、結果的に電子線で露光した図形を反転した 図形、すなわちネガ図形を与えるものである。しかしな がら、磁性体の複雑な微細な構造体を作製する過程にお いては、電子線露光した部分に対応した図形(ポジ図 形)を得ることも必要とされているのである。

【0011】この出願の発明は、従来技術のこのような 問題を解決するものとしてなされたものであって、簡便 でかつ高い分解能と高い精度でエッチングを可能とし、 同時にポジ図形を作製することを可能とする新しいマス ク材料とこれを用いたプロセス技術を提供することを目 的としている。

[0012]

【課題を解決するための手段】この出願の発明は、上記 の課題を解決するものとして、プラズマによる反応性イ オンエッチングのためのマスクであって、チタン、マグ ネシウム、アルミニウム、ゲルマニウム、白金、パラジ ウムおよびこれらの各々を、もしくは2種以上を主成分 とする合金あるいは化合物のうちの少なくとも1種で構 成されていることを特徴とする反応性イオンエッチング 用のマスク (請求項1) を提供する。

【0013】また、この発明は、上記マスクについて、 一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガスのプラズマによ る反応性イオンエッチング用のマスクであること (請求 項2)、磁性材料をエッチングする際の反応性イオンエ ッチング用マスクであること(請求項3)も提供する。 さらにまた、この出願の発明は、一酸化炭素と含窒素化 合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、シリコンまたはシリコンを主成分とする合金で構成されていることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク(請求項4)と、同様に一酸化炭素と含窒素化合物との混合ガスのプラズマによる反応性イオンエッチングのためのマスクであって、シリコンの化合物で構成されており、レジスト膜からのパターンの上に配設されてリフトオフによりマスクとされることを特徴とする反応性イオンエッチング用のマスク(請求項5)、並びに、これらを磁性材料をエッ 10チングする際の反応性イオンエッチング用マスクとすること(請求項6)も提供する。

[0014]

【発明の実施の形態】従来主として半導体技術で用いら れているマスク物質は高分子材料であるレジスト自身で ある。しかしながら各種の高分子レジストはCO-NH 、ガスプラズマ中において消耗が大きくマスクとしての 役割を果たさない。Cr, W, Mo, Mn, Nb, T a, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, C u, Ag, Au, Ga, In, Snなど金属元素及びそ 20 れらを主成分とする合金並びに化合物はCO-NH。 ガ スプラズマと反応し、スパッタリング作用によりそれら 自身がエッチングされ、消耗するのでマスク材料として は適さない。またZn、Cd、Pbあるいはそれらを主 成分とする合金あるいは化合物は耐真空性が悪くマスク 材料として適さない。一方、Ti、Mg、Al、Si、 Ge、Pt、並びにPd及びそれらを主成分とする合金 あるいは化合物はCO-NH、ガスプラズマと反応しに くく、マスク材料として好適であることが実験の結果明 らかになった。それらの中で、化学的安定性、結晶粒の 30 緻密さ、ピンホールのでき難さなどの用件から、最も望 ましい物質はTi及びTiを主成分とする合金あるいは 化合物であった。

【0015】そこで、この発明では、前記のとおり丁 i, Mg, Al, Ge, Pt, Pdおよびそれらの各々 もしくは2種以上を主成分とする合金、もしくはその化 合物の少くとも1種によってマスクを構成する。つま り、Ti. Mg、Al、およびGeやPt、Pdの各々 の単体金属、Ti合金、Mg合金、Al合金、Ge合 金、Pt合金、Pd合金、Ti-Mg合金、Ti-Al 40 合金、Ti-Ge合金、Ti-Pt合金、Ti-Pd合 金、Mg-Al合金、Mg-Ge合金、Mg-Pt合 金、Mg-Pd合金、Al-Ge合金、Al-Pt合 金、Al-Pd合金、Ge-Pt合金、Ge-Pd合 金、Ti-Mg-Al合金、Ti-Al-Ge合金、T i-Mg-Ge合金、Ti-Mg-Pt合金、Ti-A l-Pd合金、Mg-Al-Ge合金、TiO,、Mg F, Al, O, TiN, AlN, MgN, Ge Ox、PdO等のうちの少くとも1種によりマスクを構 成する。この場合の「少くとも1種」との規定は、マス 50

クの全体がこれらのうちの1種のみによって構成されて もよいし、その部分複合により、あるいはその積層によ り、さらにはマスクの露出している表面層が複数種によ って構成されてもよいことを意味している。

【0016】そしてまた、この発明では、シリコンまたはシリコンを主成分とする合金、さらにはSiO.,Si,N.等の化合物もマスクとすることができる。シリコンの合金については、前記のTi,Mg,AI,Ge等との組合わせとすることが好ましいものとして例示される。たとえばTi-Si合金、Si-Pd合金、Ti-Si一Al合金、Ti-Si合金等が例示されることになる。

【0017】SiO, については、マスクとしての使用がこれまでに検討されているが、これまでは、2段転写の方法である。これに対して、この発明ではリフトオフによる新しいマスクとして使用する。これらのマスクは、真空蒸着、スパッタリングやイオンプレーティング、イオンビーム蒸着等の各種手段によって形成することができる。

【0018】この発明のマスクについて、微細加工のプロセスとして例示すると図1のとおりとなる。図1

(a) に示すとおり、微細加工プロセスの出発は加工対象である磁性薄膜(2) はコーニング 7059ガラスなど適当な基板材料(1) の上に形成し、その上にレジスト膜(5)を例えばスピンコート法で形成したものである。この多層膜を電子線露光し、現像し、レジスト膜

(5) に所望のパターン (6) を形成する (図1

(b))。その後、マスク物質、例えばTi(7)を真空蒸着し、リフトオフ法、すなわち高分子レジストを溶解しTiマスク(8)を形成する(図1(d))。次ぎにCO-NH、混合ガスプラズマによる反応性イオンエッチング法により、磁性体の薄膜のTiマスクで覆われていない個所だけを取り去ることにより、磁性体薄膜にパターンが形成される(図1(e))。微細加工を施した磁性体(9)を得る。なお、この過程ではTiのマスクは除去されないまま残るので、Tiマスクを除去したいときには、例えばCCi。ガスプラズマを用いる従来法の反応性イオンエッチング法により、残留したTiマスクを除去する(図1(f))。

【0019】いずれの場合にも、この発明によって、エッチング対象物質に対する汚染物質の再付着は認められず、鋭く正確な形状のエッチングが可能となる。なお、この発明が対象とする被エッチング物質については、以上のとおりの磁性材料を代表的なものとし、この磁性材料については、パーマロイをはじめ、遷移金属を主成分とする磁性材料、たとえばFe,Ni,Co,Co-Cェ合金、センダスト合金、Mo,希土類これら元素の合金や化合物の各種のものでよい。

【0020】また、マスクパターン形成のためのレジス

ト膜を用いる場合には、従来と同様の露光現象による有 機ポリマー膜の各種のものが用いられる。もちろん、直 接的なマスク形成であってもよい。エッチングのための プラズマ用ガスは、磁性材料を対象とする場合、前記の ようにCOガスとNH、またはアミン類の含窒素化合物 ガスの場合が好適に用いられる。

【0021】以下、実施例を示し、さらに詳しく説明す る。

[0022]

【実施例】

実施<u>例1 (Tiマスク)</u>

図1に示すプロセスに従い反応性イオンエッチング装置 を用いた。エッチングの試料として、コーニング705 9ガラス基板 (1) 上にスパッタリング法で磁性材料薄 膜(2)としての厚さ450nmのFe薄膜を形成し、 その表面に電子線リソグラフィーとリフトオフ法によ り、レジスト膜 (5) から形成されたパターン (6) の 上に、マスク材料 (7) としてTiを用い、微小な多数 のTiパッドを形成してマスク(8)として用いた。そ の試料を、水冷を施した13.56MHzの高周波を印 20 可する下部電極上に置き、高周波電極とそれと対向した 接地電極の距離を35mmとした。COガス及びNH。 ガスを、それぞれ 6. 3 c c/m i n、及び 6. 8 c c /minの流量で反応容器に供給しながら、ターボ分子 ポンプにより排気し、内部を5. 7×10⁻³ Torrの 圧力に保持した。試料を保持した下部電極に電極単位面 積当たり3. 7W/cm²の高周波を印可し、CO-N H、混合ガスのグロー放電プラズマを発生させ、反応性 イオンエッチングを行った。エッチング時間は4.0分 間とした。エッチング反応後、マスク (8) として用い 30 たTiパッドに覆われている個所と、覆われていない個 所の間に生じた段差を繰り返し反射干渉計で測定し、単 位時間当たりのエッチング量を求めた。またエッチング により生じた形状を電子顕微鏡で観察し、段差の平滑性 と鋭さ、ならびに汚染物質や再付着物質の有無に着目し てエッチングの評価を行った。微細加工した磁性体

(9) としてパターニングされたFe薄膜を得た。 の結果、Fe薄膜に対するエッチング速さは90nm/ minであった。また曲率半径が約0.1μmの鋭さ で、深さ400mmの形状を作製することができた。 【0023】たとえば図3 (a) (b) (c) はTiマ スクとした場合の

- (a) Fe薄膜
- (b) Co-9.8%Cr薄膜
- (c) Ni-20%Fe薄膜

のエッチングの結果を例示した電子顕微鏡写真であり、 優れた加工精度が得られていることがわかる。

実施例 2 (A 1 マスク)

実施例1と同様な条件で、AIを真空蒸着し、リフトオ フ法により、Alマスクを作製し、Ni-Fe20%F 50 9 微細加工を施した磁性体

e合金の反応性イオンエッチングが可能であった。エッ チングの速さは120nm/minであり、またエッチ ングの形状は同様に良好であった。

実施例3 (Siマスク)

実施例1と同様な条件で、Siを真空蒸着し、リフトオ フ法により、Siマスクを作製し、Co-9.8%Cr 合金の反応性イオンエッチングが可能であった。エッチ ングの速さは140nm/minであり、エッチングの 形状は同様に良好であった。

実施例3 (Geマスク)

実施例1と同様な条件で、Geを真空蒸着し、リフトオ フ法により、Geマスクを作製し、Co-9、8%Cr 合金の反応性イオンエッチングが可能であった。エッチ ングの速さは140nm/minであり、エッチングの 形状は同様に良好であった。

[0024]

【発明の効果】この発明の反応性イオンエッチング装置 を用いることにより、磁性合金を対象とした CO-NH 、混合ガスプラズマを用いる反応性イオンエッチングは 従来型反応性イオンエッチング装置を用いた場合に比べ て、より効果的になる。すなわち、磁性合金に対するエ ッチング速さは同一のエッチング条件の下で、約4倍に なり、作業効率の向上に寄与する。またエッチング対象 物質がエッチングプロセスにおいて、汚染されることが なく、エッチングにより除去された物質の再付着も問題 にならない程度に少なくすることができる。以上のよう な作用効果により、磁気記録用の微細磁気ヘッド、マイ クロトランス、マイクロ磁気素子、磁気センサー、磁気 抵抗効果素子、スピンダイオードやスピントランジスタ ー、スピンバルブ素子、スピンバルブ磁気メモリー、ト ンネル磁気抵抗効果素子などの製造が可能となる。また 将来の髙密度磁気記録媒体のパターンド磁気記録媒体な ども製造が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明による磁性材料の微細加工のプロセス

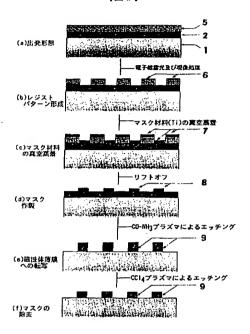
【図2】従来技術による磁性材料の微細加工のプロセス

【図3】 (a) (b) (c) は、各々、エッチング後の 40 状態を例示した図面に代わる電子顕微鏡写真である。

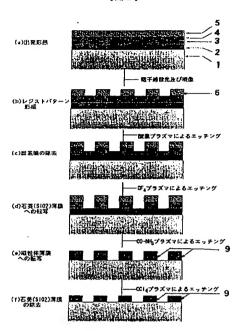
【符号の説明】

- 1 基板物質
- 2 磁性材料薄膜
- 3 酸化シリコン (SiO₂) 膜
- 4 非晶質炭素膜
- 5 レジスト膜
- 6 レジストパターン
- 7 真空蒸着したマスク材料
- 8 マスク

【図1】



【図2】



[図3]

